

Rec'd PCT/PTO 09 MAY 2005
PCT/JP 03/14603
10/534283
17.11.03 #2

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年11月19日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-334662
[ST. 10/C]: [JP2002-334662]

出 願 人
Applicant(s): 三洋電機株式会社
佐賀三洋工業株式会社
日本蓄電器工業株式会社

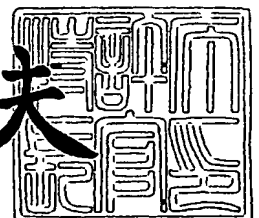
RECEIVED	
09 JAN 2004	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-310500;

【書類名】 特許願

【整理番号】 YSW1020003

【提出日】 平成14年11月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01G 9/04

【発明者】

 【住所又は居所】 佐賀県杵島郡大町町大字福母 2 1 7 番地 佐賀三洋工業株式会社内

 【氏名】 藤本 和雅

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都福生市武蔵野台 1 丁目 2 3 番地 1 日本蓄電器工業株式会社内

 【氏名】 斎藤 弘

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都福生市武蔵野台 1 丁目 2 3 番地 1 日本蓄電器工業株式会社内

 【氏名】 吉田 泰

【特許出願人】

 【識別番号】 000001889

 【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 000171768

 【氏名又は名称】 佐賀三洋工業株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 390033385

 【氏名又は名称】 日本蓄電器工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100066728

【弁理士】

【氏名又は名称】 丸山 敏之

【電話番号】 06-6951-2546

【選任した代理人】

【識別番号】 100100099

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮野 孝雄

【電話番号】 06-6951-2546

【選任した代理人】

【識別番号】 100111017

【弁理士】

【氏名又は名称】 北住 公一

【電話番号】 06-6951-2546

【選任した代理人】

【識別番号】 100119596

【弁理士】

【氏名又は名称】 長塚 俊也

【電話番号】 06-6951-2546

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006286

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解コンデンサ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミニウムからなる陽極箔(2)と陰極箔(3)とを、セパレータ紙(4)を介在させて巻回したコンデンサ素子(1)を具えており、前記陽極箔(2)の表面に誘電体酸化被膜(21)が形成され、前記陽極箔(2)と前記陰極箔(3)の間に電解質層(16)が存在する電解コンデンサに於いて、

前記陰極箔(3)の表面には、チタンが積層された後に窒化チタンが積層されていることを特徴とする電解コンデンサ。

【請求項 2】 アルミニウムからなる陽極箔(2)と陰極箔(3)とを、セパレータ紙(4)を介在させて巻回したコンデンサ素子(1)を具えており、前記陽極箔(2)の表面に誘電体酸化被膜(21)が形成され、前記陽極箔(2)と前記陰極箔(3)の間に電解質層(16)が存在する電解コンデンサに於いて、

前記陰極箔(3)の表面には、チタンが蒸着された後に窒化チタンが蒸着されていることを特徴とする電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、導電性の薄膜が陰極箔表面に形成された電解コンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】

電解コンデンサの陽極には、アルミニウム、タンタル、又はニオブ等の弁作用金属が用いられており、通常、陰極にも陽極と同種類の弁作用金属が用いられている。巻回型の電解コンデンサでは、コスト面と加工の容易性から、アルミニウム箔が陽極箔及び陰極箔として広く使用されている。陽極箔表面には陽極酸化等の方法によって誘電体酸化被膜が形成されて、この誘電体酸化皮膜は、電解コンデンサの誘電体層を構成するが、実際には陰極箔表面にも自然酸化により酸化被膜が形成される。従って、電解コンデンサの静電容量は、陽極箔側の静電容量と陰極箔側の静電容量とが直列に接続された合成容量となり、電解コンデンサの静

電容量が低下する。このような陰極箔側の静電容量に起因した電解コンデンサの静電容量の低下を防ぐためには、陽極箔側の静電容量と比較して陰極箔側の静電容量を著しく大きくする必要がある。

【0003】

陰極箔側の静電容量を大きくするために、陰極箔表面に、導電性金属の薄膜、又は導電性の金属窒化物の薄膜を形成することが行われている。薄膜を形成することによって、陰極箔表面の自然酸化の進行が妨げられるから、陰極箔表面の酸化膜を極めて薄い状態で維持することができ、陰極箔側の静電容量を大きく保つことができる。形成される薄膜の材料には各種の金属及び金属窒化物が知られているが、チタン又は窒化チタンが広く用いられている。

【0004】

【特許文献1】

特開 2000-114108 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

チタンは、蒸発性に優れているために、蒸着法によって陰極箔表面で容易に薄膜化でき、さらに耐浸食性及び耐熱性に優れている。しかしながら、チタン薄膜の表面が酸化されることにより、陰極箔表面にチタン薄膜を形成した電解コンデンサの静電容量は、チタン薄膜を形成しない場合ほどではないが、時間経過につれて減少してしまう。一方、窒化チタンは、チタンよりも酸化し難いという特徴を有しており、陰極箔表面に窒化チタン薄膜を形成した電解コンデンサの静電容量は、チタン薄膜を形成した場合よりも経時変化による減少の程度は小さい。しかしながら、電解コンデンサの性能に対する要求が強まるにつれて、電解コンデンサの静電容量の経時変化をより小さくする必要が生じてきた。

【0006】

本発明は、上記問題を解決するためのものであり、陰極箔表面にチタン薄膜又は窒化チタン薄膜が形成された電解コンデンサよりも静電容量の経時変化が小さい電解コンデンサを提供する。

【0007】

【課題を解決する為の手段】

本発明の電解コンデンサは、アルミニウムからなる陽極箔と陰極箔とを、セパレータ紙を介在させて巻回したコンデンサ素子を具えており、前記陽極箔表面に誘電体酸化被膜が形成され、前記陽極箔と前記陰極箔の間に電解質層が存在する電解コンデンサに於いて、前記陰極箔の表面には、チタンが積層された後に窒化チタンが積層されていることを特徴とする。チタン及び窒化チタンの積層には蒸着法を用いることができる。

【0008】**【作用及び効果】**

陰極箔たるアルミニウム箔表面にチタンを積層し、さらに、窒化チタンを積層することによって、チタン又は窒化チタンのみを積層したアルミニウム箔を用いた電解コンデンサよりも、電解コンデンサの静電容量の経時変化は減少する。また、アルミニウム箔表面にチタン、さらには窒化チタンを積層することによって、このような従来の電解コンデンサよりも、電解コンデンサの初期静電容量は大きくなる。

【0009】**【発明の実施の形態】**

以下、本発明の実施例について具体的に説明する。図1は、本発明に係る電解コンデンサが具える巻回型のコンデンサ素子(1)の概要図である。巻回型のコンデンサ素子(1)は、帯状の陽極箔(2)と陰極箔(3)とを、帯状の絶縁性のセパレータ紙(4)を介して巻回して作製された巻回部(5)を具えている。巻回部(5)の側面には、型崩れを防止するための巻止めテープ(6)が貼られている。陽極箔(2)及び陰極箔(3)にはアルミニウム箔が使用されている。陽極箔(2)の表面には、誘電体酸化被膜が形成されており、陰極箔(3)の表面にはチタンが積層され、さらには窒化チタンが積層されている。陽極箔(2)及び陰極箔(3)には、それぞれリードタブ端子(7)(8)が接合され、これらリードタブ端子(7)(8)を介して、陽極リード線(9)が陽極箔(2)と、陰極リード線(10)が陰極箔(3)と電氣的に繋がっている。

【0010】

図2は、上記のコンデンサ素子(1)を用いた、縦型且つチップ型の電解コンデ

ンサの断面図である。本図では、コンデンサ素子(1)の断面を簡略化して示している。コンデンサ素子(1)は、外装を構成する有底筒状のアルミニウム等の金属ケース(11)に収納されている。金属ケース(11)の開口を塞ぐために、ブチルゴムからなる封口ゴム(12)が配置され、開口近くの金属ケース(11)の側壁が横紋処理されると共に、金属ケース(11)の端部が内側へカール処理されることにより、開口の封止と封口ゴム(12)の固定が行われる。

【0011】

金属ケース(11)の開口側には、プラスチックの座板(13)が配置される。陽極リード線(9)及び陰極リード線(10)は座板(13)を貫通し、これらリード線(9)(10)の座板(13)から突出する部分は成形加工されて、それぞれ陽極電極端子(14)と陰極電極端子(15)になる。これら電極端子(14)(15)は、薄平板状の形状を有し、座板(13)の表面上に配置される。

【0012】

本発明の固体電解コンデンサの製造方法について説明する。まず、陽極箔(2)にエッチング処理が行われる。陰極箔(3)にもエッチング処理を行ってもよいが、エッチング処理を行わない場合、陰極箔(3)の厚さが薄くなるので、コンデンサ素子(1)の小型化、又はコンデンサ素子(1)の巻回数の増加が図られる。次に、陽極箔(2)の表面に、化成処理によって誘電体酸化被膜(21)が形成される。また、陰極箔(3)の表面には、真空中でチタンを蒸着することによりチタンが積層され、更に真空中で窒化チタンを蒸着することにより窒化チタンが積層される。窒化チタンの蒸着は、窒素又はアンモニア雰囲気中でチタンを蒸着することにより行われる。チタン積層後に酸化層が形成されることを防ぐために、チタン積層後、引き続き真空チャンバー内に窒素等を導入してチタンを蒸着することによって窒化チタンが積層される。チタン及び窒化チタンの積層においては、電子ビーム蒸着、又はアークプラズマ蒸着等の蒸着法を用いることができ、さらには、蒸着法ではなく、スパッタリング法やCVD法等の積層方法を用いてもよい。

【0013】

上記の処理がなされた陽極箔(2)及び陰極箔(3)にリードタブ端子(7)(8)を接合し、セパレータ紙(4)を介在させて円筒状に巻回し、リード線(9)(10)をリードタ

ブ端子(7)(8)と接合すると、図1のようなコンデンサ素子(1)が作成される。コンデンサ素子(1)には、まず、陽極箔(2)の切り口表面に誘電体酸化被膜(21)を形成する化成処理工程がなされる。陽極箔(2)は、大面積のアルミニウム箔を酸化処理し、これを切断して作製されるので、切り口表面には誘電体酸化被膜(21)が形成されていないからである。この化成処理工程の後、誘電体酸化被膜(21)の構造及び特性を安定化させるために、コンデンサ素子(1)を280℃で熱処理工程が行われる。

【0014】

次に、化学重合により、コンデンサ素子(1)の陽極箔(2)と陰極箔(3)の間に、電解質層(16)たる導電性ポリマー層を形成する工程が行われる。希釈剤としてn-ブチルアルコールを含む3,4-エチレンジオキシチオフエン及びp-トルエンスルホン酸鉄(III)の混合溶液にコンデンサ素子(1)を浸漬して、コンデンサ素子(1)にこの混合溶液を含浸させる。その後、コンデンサ素子(1)を混合溶液から引き上げて乾燥させることにより陽極箔(2)と陰極箔(3)の間に導電性ポリマー層が形成される。この浸漬及び乾燥工程は、繰り返し行ってもよい。本実施例では、ポリチオフエン系の機能性高分子材からなる導電性ポリマー層で電解質層(16)を構成しているが、ポリピロール系又はポリアニリン系の機能性高分子材を用いてもよい。

【0015】

陽極箔(2)と陰極箔(3)の間に導電性ポリマー層を形成する工程の後、コンデンサの外装工程が行われる。まず、コンデンサ素子(1)を金属ケース(11)に収納する。そして、コンデンサ素子(1)の開口部に、ブチルゴムからなる封口ゴム(12)を取り付け、開口近くの金属ケース(11)の側壁を横絞り処理する。さらに、金属ケース(11)の端部を内側へカール処理して、開口の封止と封口ゴム(12)の固定を行う。

【0016】

次に、金属ケース(11)の開口上に、陽極リード線(9)及び陰極リード線(10)が挿通する孔が開設されたプラスチックからなる蓋状の座板(13)を配置する。そして、座板(13)から突出する陽極リード線(9)及び陰極リード線(10)をプレス加工

することにより、平板状の陽極電極端子(14)及び陰極電極端子(15)を形成する。最後に、陽極電極端子(14)及び陰極電極端子(15)を屈曲し、これらを座板(13)上に配置して、図2に示すような固体電解コンデンサが完成する。

【0017】

図3は、電解コンデンサ完成後におけるコンデンサ素子(1)の一部断面図である。陰極箔(3)の表面には、真空中でチタンを蒸着することによりチタンが積層され、更に真空中で窒化チタンを蒸着することにより窒化チタンが積層されているが、陰極箔(3)の断面を分析すると、陰極箔(3)上に形成された薄膜は、図3に示すように、陰極箔(3)に向かうにつれて窒化チタン層(31)からチタン層(32)へ連続的に変化しており、これらの層の境界は明確に現れてはいなかった。チタン層上に付着した窒化チタンの窒素が、窒化チタン蒸着時、又はその後の電解コンデンサの製造工程においてチタン層中に拡散したことが原因であると考えられる。

【0018】

以下、本発明の電解コンデンサ及び従来構造の電解コンデンサを実際に製造して、試験を行った結果について述べる。表1は、製造した電解コンデンサの初期（製造直後の）状態における電気特性値を示している。従来例1は、エッチングされたアルミニウム箔を陰極箔に使用した固体電解コンデンサ、従来例2は、チタン薄膜を形成したアルミニウム箔を陰極箔として使用した電解コンデンサ、従来例3は、窒化チタン薄膜を形成したアルミニウム箔を陰極箔として使用した電解コンデンサである。実施例は、先に説明した本発明の電解コンデンサである。電解コンデンサの直径は6.3mm、高さは6.0mm、定格電圧は4V、定格容量は150 μ Fである。

【0019】

表1において、Capはコンデンサの静電容量、tan δ は誘電損失、ESRは等価直列抵抗、LCは漏れ電流を意味する。表1に記載の各測定値は、40個のサンプルについて算出した平均値である。静電容量及び誘電損失は、120Hzで規定の交流電圧を固体電解コンデンサに印加して測定した。等価直列抵抗は、100kHzで規定の交流電圧を電解コンデンサに印加して測定した。漏れ電

流は、定格の直流電圧を電解コンデンサに印加して2分経過後の値を測定した。

【0020】

【表1】

	陰極箔	Cap. (μ F)	$\tan \delta$ (%)	ESR (m Ω)	LC (μ A)	$\Delta C/C$ (%)
従来例 1	エッチング処理された アルミニウム箔	151.4	2.8	33.7	25	-5.2
従来例 2	チタンを蒸着した アルミニウム箔	219.9	2.0	33.2	19	-4.2
従来例 3	窒化チタンを蒸着した アルミニウム箔	227.3	1.9	34.0	30	-3.4
実施例	チタン及び窒化チタンを蒸着した アルミニウム箔	253.7	1.7	34.2	20	-2.1

【0021】

表1から、実施例の静電容量は、従来例2及び従来例3と比較して1割程度大きいことが分かる。実施例の誘電損失は、従来例と比べて若干減少している。実施例の等価直列抵抗は従来例と比べて増加しているが、増加量は極めて微小である。実施例の漏れ電流は、チタン薄膜のみをアルミニウム箔に形成した従来例2と同程度であり、従来例1及び従来例3と比較してかなり小さい値となっている。このように、本発明によれば、誘電損失等の電気特性を悪化させることなく、電解コンデンサの初期静電容量を大きくすることができる。

【0022】

表1に示した測定の後、従来例と実施例のコンデンサに耐久性試験を行った。耐久成試験は、125℃の温度で1000時間、コンデンサに定格電圧4Vを印加することにより行った。表2に、試験前後の静電容量と等価直列抵抗の値、及び静電容量の変化率 $\Delta C/C$ を示す。表1と同じく、各測定値は40個のサンプルについて算出した平均値である。表2から、本発明の電解コンデンサでは、静電容量の変化率の絶対値が従来の電解コンデンサよりも小さく、耐久性試験後においても、大きな静電容量の値を保持していることが分かる。また、耐久試験後の等価直列抵抗は、従来例及び実施例共に同程度の値になっており、本発明によれば、等価直列抵抗を従来例よりも悪化させることなく、電解コンデンサの静電容量の経時変化を小さくできる。

【0023】

【表 2】

	初 期		試 験 後		
	Cap. (μ F)	ESR (m Ω)	Cap. (μ F)	Δ C/C (%)	ESR (m Ω)
従来例 1	151.4	33.7	143.5	-5.2	35.6
従来例 2	219.9	33.2	210.7	-4.2	35.2
従来例 3	227.3	34.0	219.6	-3.4	35.9
実施例	253.7	34.2	248.4	-2.1	35.7

【0024】

なお、上記実施例では、電解コンデンサの電解層(16)は導電性ポリマー層であったが、電解層(16)は、TCNQ錯塩等の有機半導体で形成されてもよく、コンデンサ素子に含浸された電解液で構成されてもよい。

【0025】

上記実施例の説明は、本発明を説明するためのものであって、特許請求の範囲に記載の発明を限定し、或は範囲を減縮する様に解すべきではない。又、本発明の各部構成は上記実施例に限らず、特許請求の範囲に記載の技術的範囲内で種々の変形が可能であることは勿論である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

巻回型のコンデンサ素子の概要図である。

【図 2】

巻回型のコンデンサ素子を用いた電解コンデンサの断面図である。

【図 3】

本発明に係るコンデンサ素子の一部断面の概略図である。

【符号の説明】

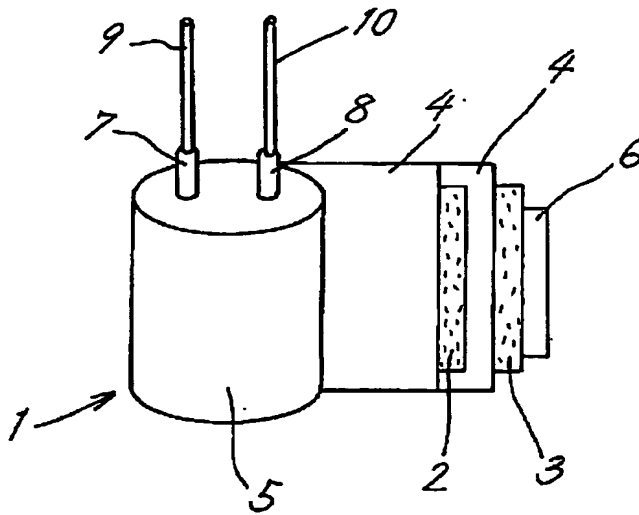
- (1) コンデンサ素子
- (2) 陽極箔
- (3) 陰極箔
- (4) セパレータ紙
- (5) 巻回部
- (9) 陽極リード線

- (10) 陰極リード線
- (11) 金属ケース
- (14) 陽極電極端子
- (15) 陰極電極端子
- (16) 電解質層
- (21) 誘電体酸化被膜
- (31) 窒化チタン層
- (32) チタン層

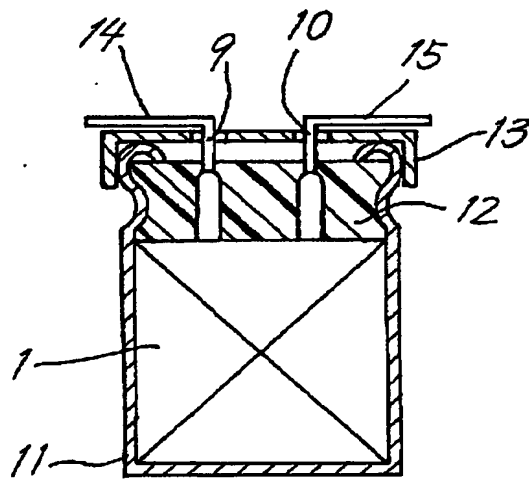
【書類名】

図面

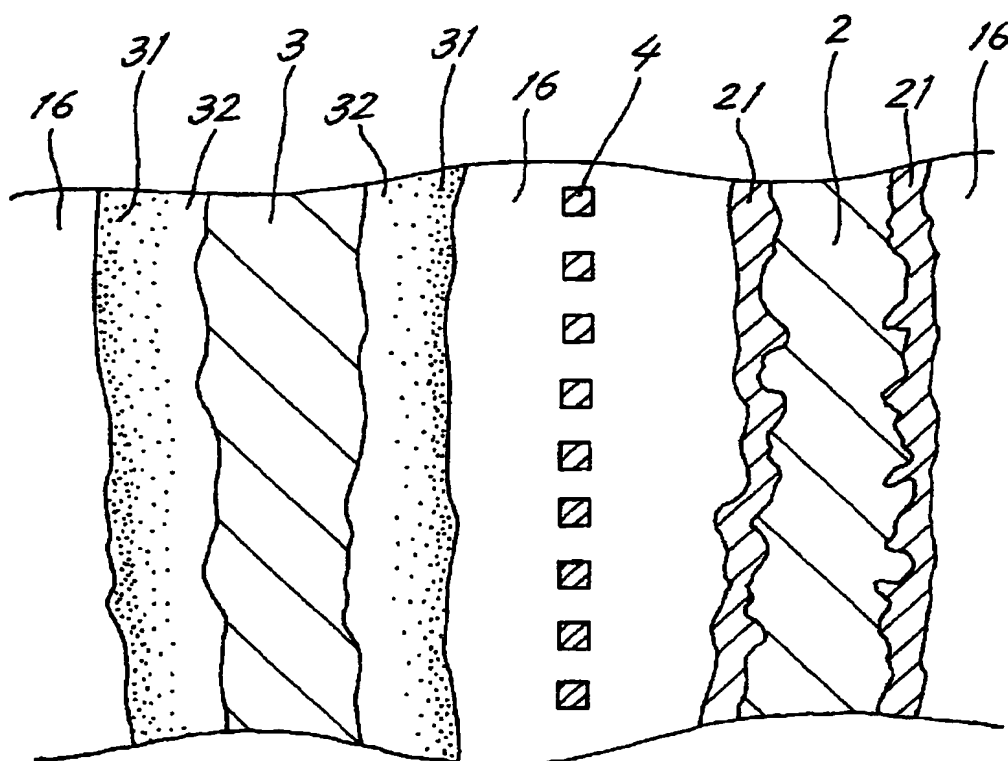
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 静電容量の経時変化が小さい電解コンデンサを提供する。

【解決手段】 アルミニウムからなる陽極箔2と陰極箔3とを、セパレータ紙4を介在させて巻回したコンデンサ素子1を具えており、陽極箔2の表面に誘電体酸化被膜21が形成され、陽極箔2と陰極箔3の間に電解質層22が存在する電解コンデンサに於いて、前記陰極箔3の表面に、チタンを積層した後に窒化チタンを積層することによって、チタン又は窒化チタンのみを積層した電解コンデンサよりも、静電容量の経時変化が小さい電解コンデンサが得られた。

【選択図】 図3

特願2002-334662

出願人履歴情報

識別番号

[000001889]

1. 変更年月日

1993年10月20日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名

三洋電機株式会社

特願 2002-334662

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[000171768]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

佐賀県杵島郡大町町大字福母217番地

氏 名

佐賀三洋工業株式会社

特願 2002-334662

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[390033385]

1. 変更年月日

1990年11月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都福生市武蔵野台1丁目23番地1

氏 名

日本蓄電器工業株式会社